

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-199333  
 (43)Date of publication of application : 06.08.1996

(51)Int.Cl.

C23C 12/00

(21)Application number : 07-031554

(71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 27.01.1995

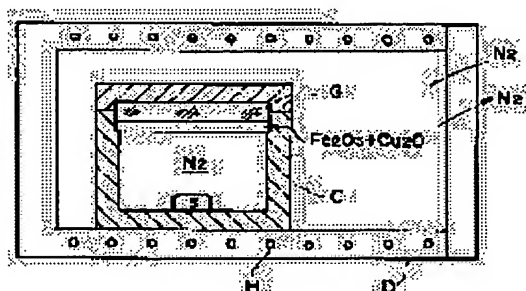
(72)Inventor : HIROSE YOSHITSUGU

## (54) PRODUCTION OF IRON SULFIDE THIN FILM

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a method for producing an iron sulfide film by which the ratio of a dopant to be mixed in the iron sulfide film formed on a substrate is easily controlled.

**CONSTITUTION:** An iron film is formed on the surface of a glass substrate G, then the film of copper as a dopant material is formed on the iron film and heated in the atmosphere for a specified time to form a mixed film of iron and copper on the substrate surface, and the substrate is heated in an atmosphere contg. sulfur at a specified temp. for a specified time to produce an iron sulfide thin film. In this case, the ratio of copper to iron is controlled by changing the film thickness ratio. The mixed film of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{O}$  formed on the substrate G is heated in an  $\text{N}_2$  atmosphere contg. sulfur S in a heating furnace C and sulfurized to obtain the objective iron disulfide thin film having a desired content of the dopant. A semiconductor thin film having a desired characteristic is easily obtained in this way.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-199333

(43) 公開日 平成8年(1996)8月6日

(51) IntCl.<sup>6</sup>  
C 2 3 C 12/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-31554

(22) 出願日 平成7年(1995)1月27日

(71) 出願人 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(72) 発明者 広瀬 佳嗣

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社  
本田技術研究所内

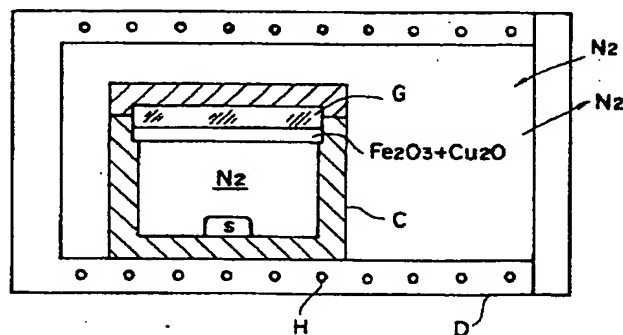
(74) 代理人 弁理士 大西 正悟

#### (54) 【発明の名称】 硫化鉄薄膜の製造方法

##### (57) 【要約】

【目的】 基板に形成された硫化鉄膜中のドーパントの混入比率を容易に制御することができる硫化鉄薄膜の製造方法を得る。

【構成】 ガラス基板G表面に鉄膜を形成した後に、鉄膜上にドーパント物質である銅膜を形成し、大気中において所定温度で所定時間加熱すると、基板表面に鉄および銅の混合膜が形成されるため、この基板を硫黄を含む雰囲気中において所定温度で所定時間加熱することにより硫化鉄薄膜を製造する。ここで、鉄に対する銅の混入量は各膜厚比を変えることにより制御することができる。そして、ガラス基板G上に形成された混合膜  $Fe_2O_3 + Cu_2O$  を硫黄Sを含む窒素  $N_2$  雰囲気中で加熱炉Cによって加熱すれば混合膜は硫化され、所望のドーパントの混入量の二硫化鉄薄膜を得ることができるため、所望の特性半導体薄膜を簡単に得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 鉄およびドーパント物質のいずれか一方により基板表面に第一層膜を形成する第一工程と、前記鉄および前記ドーパント物質の他方により前記第一層膜上に第二層膜を形成する第二工程と、前記第一層膜および前記第二層膜が形成された前記基板を所定雰囲気中において所定温度で所定時間加熱することにより前記基板表面に前記鉄および前記ドーパント物質の混合膜を形成する第三工程と、前記混合膜が形成された前記基板を硫黄を含む雰囲気中において所定温度で所定時間加熱する第四工程とからなることを特徴とする硫化鉄薄膜の製造方法。

【請求項 2】 前記第一工程が、鉄膜を蒸着形成する工程および、ドーパント物質の膜を蒸着形成する工程からなることを特徴とする請求項 1 に記載の硫化鉄薄膜の製造方法。

【請求項 3】 前記ドーパント物質が銅であることを特徴とする請求項 1 に記載の硫化鉄薄膜の製造方法。

【請求項 4】 前記第三工程が、大気中において約摂氏 400 度の温度で約 8 時間加熱する工程であることを特徴とする請求項 1 に記載の硫化鉄薄膜の製造方法。

【請求項 5】 前記第四工程が、硫黄を含む窒素雰囲気中において約摂氏 500 度の温度で約 1 時間加熱する工程であることを特徴とする請求項 1 に記載の硫化鉄薄膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、硫化鉄薄膜の製造方法に関し、さらには製造した硫化鉄膜のドーパントの量を容易に制御可能な硫化鉄薄膜の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 二硫化鉄膜を薄膜太陽電池の吸収材料として用いる場合、二硫化鉄にドーパントを導入して p n 接合を得る方法が考えられる。ここで、n 型半導体としての特性を有する二硫化鉄薄膜を得る方法としては、銅等のドーパントとなる材料を所定量鉄に混入させ、この鉄と銅の混合物を蒸着源として基板上に蒸着膜（混合膜）を形成し、この蒸着膜を硫化する方法が文献等に表示されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記のように鉄と銅との混合物を蒸着源とした場合、各々の蒸気分圧が異なるとともに、基板に対する付着係数が異なるため、原料の組成比と基板上に形成された混合膜の組成比が対応しない。したがって、混合膜中へのドーパント物質の混入比率の制御が難しく、n 型の二硫化鉄薄膜を形成することが難しい。このため、薄膜太陽電池の吸収材料として用いることが困難であることから、吸収材料として用いることは実用化されていなかった。

【0004】 本発明はこのような状況に鑑みてなされた

ものであり、基板に形成された硫化鉄薄膜中のドーパントの混入比率を容易に制御することができる硫化鉄薄膜の製造方法を提供することを目的としている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段および作用】 上記の目的を達成するために、本発明においては、鉄およびドーパント物質のいずれか一方により基板表面に第一層膜を形成する第一工程の後に、鉄およびドーパント物質の他方により第一層膜上に第二層膜を形成する第二工程を設ける。そして、各膜が形成された基板を所定雰囲気中において所定温度で所定時間加熱する第三工程を経ることにより基板表面に鉄およびドーパント物質の混合膜を形成し、混合膜が形成された基板を硫黄を含む雰囲気中において所定温度で所定時間加熱する第四工程により硫化鉄薄膜を製造することとしている。

【0006】 このように、鉄およびドーパント物質の薄膜（二層薄膜）は異なる工程で基板上に形成されるため、各薄膜の厚さは別個に制御することができる。この二層薄膜が、加熱処理されて混合膜が形成されるのであるが、混合膜における鉄に対するドーパントの混入量は鉄膜とドーパント物質の膜との膜厚比に対応するため、各膜厚を制御すればドーパントの混入量を制御することができ、これを硫化すれば、所望のドーパントの混入量の二硫化鉄薄膜を得ることができる。

【0007】 なお、第一工程および第二工程においては、鉄膜およびドーパント物質膜を蒸着により形成するのが好ましく、これにより基板上に各膜を容易に積層形成することができるとともに、各膜の厚さの制御も容易に行うことができる。また、ドーパント物質として銅を用いて、n 型半導体の特性を有する二硫化鉄薄膜を得ることができる。

【0008】 さらに、第三工程においては、大気中において約摂氏 400 度で約 8 時間で加熱した後に、硫黄を含む窒素雰囲気中において約摂氏 500 度で約 1 時間加熱するのが好ましく、このようにすれば、より良質の二硫化鉄薄膜を得ることができる。なお、基板の材質としては、ガラス板を用いることが好ましい。

## 【0009】

【実施例】 以下、図面を参照しながら本発明の好ましい実施例について説明する。本発明に係る硫化鉄膜の製造方法は、基板表面に鉄膜（第一層膜）を形成する第一工程と、形成された鉄膜の表面にさらに銅膜（第二層膜）を形成する第二工程と、これら第一工程および第二工程によって形成された鉄と銅の積層膜を加熱して鉄と銅の混合膜を形成する第三工程と、形成された鉄と銅の混合膜を硫黄を含む窒素雰囲気中で加熱する第四工程とからなる。

【0010】 まず、ガラス基板の表面に鉄膜を形成する第一工程について説明する。この工程においては鉄を蒸着源としてガラス基板への蒸着（真空蒸着）を行う。こ

の工程により、図1に示すように、ガラス基板Gの表面に鉄膜Feが形成される。ここで、この蒸着時間を制御することにより、鉄膜Feの厚さを所望の厚さとすることができる。ガラス基板G上に所望の厚さの鉄膜Feを形成した後は、次の第二工程において鉄膜Fe上に銅膜を形成する。この銅膜の形成は、銅を蒸着源として前記と同様に蒸着させることによって行われる。この工程により、図2に示すように鉄膜Fe上に銅膜Cuが形成される。なお、ここでも蒸着時間を制御することにより、銅膜Cuの厚さを所望の厚さとすることができる。

【0011】このように、鉄膜Feと銅膜Cuとの積層膜が形成されたガラス基板Gは、第三工程において大気雰囲気の中に加熱炉（図示せず）で摂氏400度にて8時間加熱した後に焼きなましされる。これにより、図3に示すように、ガラス基板G上には酸化鉄 $Fe_2O_3$ と酸化銅 $Cu_2O$ の混合膜が形成される。ここで、蒸着させた鉄膜Feを大気中で加熱して酸化鉄 $Fe_2O_3$ とするのは、後述する硫化処理時にガラス基板Gとの密着性を向上させるためである。すなわち、鉄Feを硫化すると二硫化鉄 $FeS_2$ になる前に $Fe_{1-x}S$ が形成されるが、 $Fe_{1-x}S$ の状態ではガラス基板Gとの密着性がよくない。しかしながら、酸化鉄 $Fe_2O_3$ を硫化した場合には、直接二硫化鉄 $FeS_2$ が形成されるため、ガラス基板Gに対する密着性が良くなる。

【0012】上記合成膜が形成されたガラス基板Gは、図4に示すように、カーボンによって形成されたカーボンサセプターとも称されるカーボンブロックCに固定される。カーボンブロックCの内部空間には硫黄Sが入れており、形成された合成膜はこの空間に面して固定されている。そして、ガラス基板Gが固定されたカーボンブロックCは、ヒータHを有して形成された加熱炉D内において摂氏500度にて1時間加熱される。なお、加熱時には加熱炉Dの内部の雰囲気は窒素 $N_2$ の雰囲気とし、カーボンブロックCの内部も窒素 $N_2$ の雰囲気とする。そして、ガラス基板Gは、加熱炉Dにおいて加熱された後に焼きなましされる。これにより、酸化鉄 $Fe_2O_3$ が硫黄を含む雰囲気中で加熱されることとなるため、酸化鉄 $Fe_2O_3$ は二硫化鉄 $FeS_2$ に変化するとともに酸化硫黄が生成される。但し、酸化硫黄は気化するため、図5に示すように、ガラス基板G上には銅Cuをドーパントとした二硫化鉄 $FeS_2$ の薄膜が形成される。

【0013】ここで、この二硫化鉄薄膜は、ドーパントとしての銅の混入量（銅の膜厚）を制御することによってn型半導体とすることが可能であるが、ドーパントとしての銅の混入量が適切でないとn型半導体としての特性を十分に得ることができない。しかしながら、本発明に係る上記の硫化鉄薄膜の製造方法によれば、鉄に対する銅の混入比は蒸着させた薄膜の厚さに対応するため、混入比の制御を容易に行うことができ、n型特性を有す

るとともに、ガラス基板に対して密着性の良い二硫化鉄薄膜を得ることができる。

【0014】なお、基板表面に硫化鉄を蒸着させた後に蒸着膜を硫化させると、p型特性を有するとともに、基板に対して密着性の良い二硫化鉄薄膜を得ることができる。これにより、pn接合の太陽電池を製作する上で必要なp型およびn型特性を有する二硫化鉄を得ることができるが、上記の各製造方法によれば、簡単に大量に二硫化鉄薄膜を生産することができる。したがって、従来は二硫化鉄薄膜を薄膜太陽電池の吸収材料として使用することは一般的には行われていなかったが、本発明によれば安価な吸収材料として用いることができる。

【0015】なお、上記の実施例においては、基板表面に鉄膜を形成した後に、この鉄膜上にドーパント材料としての銅膜を形成させて、鉄と銅の積層膜を形成することとしているが、本発明はこれに限られるものではなく、ドーパント材料としての銅膜を形成した後に鉄膜を形成してもよい。また、上記実施例においては、ドーパントとなる材料として銅（Cu）を用いた場合について説明したが、亜鉛（Zn）やコバルト（Co）等、他の金属元素を用いてもよい。さらに、上記実施例においては、基板としてガラス基板を用いる場合について説明したが、チタン（Ti）板等、二硫化鉄薄膜の形成に影響を及ぼさない材質であれば他の材質でもよい。

【0016】また、上記実施例においては、鉄および銅の膜を形成する方法として、蒸着（真空蒸着）によって行うこととしているが、メッキ、スパッタリング等他の方法で基板上に膜を形成するようにしてもよい。

【0017】

【発明の効果】以上のように、本発明は、第一工程で鉄あるいはドーパント物質のいずれかで基板表面に第一層膜を形成した後に、第二工程で第一層膜上に他方の物質で第二層膜を形成し、第三工程で所定雰囲気中において所定温度で所定時間加熱して基板表面に鉄およびドーパント物質の混合膜を形成させ、第四工程でこの基板を硫黄を含む雰囲気中において所定温度で所定時間加熱することにより硫化鉄薄膜を製造する。ドーパントの混入量は第一層膜および第二層膜の各膜厚比に対応するため、各膜厚比を制御することによりドーパントの混入量を制御することができる。そして、混合膜を硫黄を含む雰囲気中で加熱すれば混合膜は硫化されるため、所望のドーパントの混入量の二硫化鉄薄膜を得ることができ、所望の特性の半導体薄膜を簡単に得ることができる。

【0018】なお、第一工程および第二工程において第一層膜および第二層膜を蒸着により形成すれば、基板および第一層膜に対する各膜の積層を容易に行うことができる。また、銅をドーパント物質として用いれば、n型半導体の特性を有する二硫化鉄薄膜を得ることができ、さらに、混合膜を形成する第三工程において大気中で約

摂氏400度で約8時間で加熱した後に、第四工程において硫黄を含む窒素雰囲気中で約摂氏500度で約1時間加熱すれば、より良質で基板に対して密着性のよい二硫化鉄薄膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る硫化鉄薄膜の製造方法において鉄薄膜が形成された状態を表す側面図である。

【図2】上記製造方法において鉄と銅の積層膜が形成された状態を表す側面図である。

【図3】上記製造方法において鉄と銅の混合膜が形成された状態を表す側面図である。

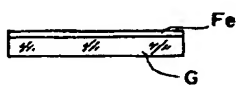
【図4】上記製造方法において上記混合膜を硫化させる加熱炉およびカーボンブロックの断面図である。

【図5】上記製造方法において基板上に二硫化鉄膜が形成された状態を表す側面図である。

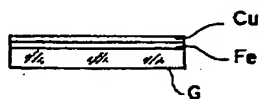
【符号の説明】

- G ガラス基板
- C カーボンブロック
- D 加熱炉
- Fe 鉄
- Cu 銅

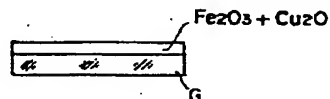
【図1】



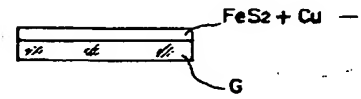
【図2】



【図3】



【図5】



【図4】

